КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ

Том XLIV 1982 № 4

УДК 541. 18:537.311

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ В ПРИБЛИЖЕНИИ ТОНКОГО ДВОЙНОГО СЛОЯ

Борковская Ю. Б., Жарких Н. И., Дудкина Л. М.

На основе ячеечного метода получено выражение для электропроводности концентрированной дисперсии сферических частиц с тонким двойным слоем. При помощи этой и полученной ранее аналогичной формулы для системы цилиндрических частиц предсказаны качественно новые эффекты: существование при некоторых значениях поверхностной проводимости минимума на зависимости проводимости от объемной доли частиц и рост концентрации изопроводимости с ростом объемной доли частиц. Существование предсказываемых эффектов подтверждено экспериментально.

1. В последнее время измерения электропроводности дисперсных систем все шире применяются для определения характеристик двойного электрического слоя (ДС) частиц, диспергированных в электролите. Интересуясь вкладом ДС в электропроводность, удобно характеризовать его безразмерными параметрами: $\varkappa a$ и $\mathrm{Rel}=\varkappa^{\sigma}/Ka$, где $\varkappa^{-1}$ — дебаевский радиус («толщина») ДС; a — радиус кривизны дисперсной частицы, $\varkappa^{\sigma}$ — удельная поверхностная проводимость, характеризующая вклад электролита измененной концентрации в области ДС в электропроводность суспензии $\bar{K}$, K — электропроводность электролита. Для извлечения из кондуктометрических измерений информации о ДС необходимо располагать теорией, связывающей электропроводность суспензии с параметрами ДС. До сих пор такая теория была построена только для очень разбавленных дисперсных систем [1].

Однако в ряде случаев получить дисперсную систему с малой и строго определенной объемной долей затруднительно, например, если исследуемые частицы склонны к быстрой седиментации или агрегированию. Кроме того, вклад частиц в электропроводность растет с ростом объемной доли, поэтому для повышения точности измерений желательно иметь более высокую объемную долю.

Эти соображения показывают, что отсутствие теории электропроводности концентрированных дисперсных систем в режиме поляризации ДС является определенным препятствием для интерпретации результатов кондуктометрических измерений и для расширения применения этого важного метода исследования ДС.

В настоящей работе получено выражение для $\bar{K}$ концентрированных дисперсных систем сферических частиц в режиме поляризации ДС и проанализирована зависимость $\bar{K}$ от Rel и от объемной доли для систем сферических и цилиндрических частиц.

Выражение для $\bar{K}$ получено методом ячеек, в котором рассмотрение всей дисперсной системы заменяется рассмотрением ячейки с одной дисперсной частицей, что позволяет учесть важнейшие особенности явлений переноса в довольно концентрированных суспензиях, значительно упростив рассмотрение.

Влияние соседних частиц на выделенную частицу учитывается путем задания соответствующих условий на границе ячейки. Ячейка имеет

сферическую форму для суспензии сферических частиц и цилиндрическую для суспензии цилиндрических частиц. Радиус ячейки выбирается из условия равенства объемной доли частицы в ячейке и объемной доли частиц в дисперсии в целом. Таким образом, единственным параметром, характеризующим распределением частиц в суспензии при таком подходе, является объемная доля p. Ячеечная модель является хорошим приближением только в том случае, когда локальная объемная доля мало отличается от средней, т. е. частицы распределены в дисперсии довольно однородно.

Ячеечный метод подробно описан в [2, 3].

2. Рассмотрим следующую дисперсную систему: сферические частицы радиуса a погружены в раствор бинарного электролита; ДС частиц тонкий: $\varkappa a \gg 1$, ограничения на величину ζ-потенциала не накладываются.

В качестве поверхности ячейки выбираем сферу, концентрическую с частицей, радиуса b, так чтобы

$$p = \left(\frac{a}{b}\right)^3 \quad (1)$$

где p — объемная доля частиц в суспензии, равная отношению объема дисперсной фазы к объему дисперсной системы. Рассматриваем случай неперекрывающихся ДС соседних частиц: $(b-a)\varkappa \gg 1$.

Электропроводность ячейки равна кинетическому коэффициенту

$$L_{22} = \bar{I}_2/\bar{\Phi}_2 \quad (2)$$

где $\bar{I}_2$ («ячеечный» ток) и $\bar{\Phi}_2$ («ячеечный» градиент электрического потенциала) — величины, введенные в [2] непротиворечивым с точки зрения термодинамики образом.

Для сферических (так же как и для цилиндрических, рассмотренных в [3]) частиц

$$\bar{I}_2 = \frac{i_r|_{r=b}}{\cos\theta}, \quad \bar{\Phi}_2 = \frac{\varphi_1|_{r=b}}{b\cos\theta} \quad (3)$$

где r, θ — координаты в сферической системе координат; φ_1 — часть локального электрического потенциала φ, называемая в [2] потоковым потенциалом; i_r — нормальная к поверхности ячейки компонента локального электрического тока [2], (23).

Предполагаем, как это сделано в [2], что φ можно разбить на две части таким образом, чтобы

$$\varphi = \varphi_1 + \varphi_2; \quad c_\alpha(\mathbf{r}) = \frac{c(\mathbf{r})}{|z_\alpha|}\exp\left(-\frac{Fz_\alpha\varphi_2}{RT}\right) \quad (4)$$

где z_α, c_α — валентности и локальные концентрации ионов в электролите соответственно; индекс α обозначает тип ионов.

Заметим, что для тонкого ДС, поскольку локальная электронейтральность на границе ячейки соблюдается, из (4) следует

$$\varphi_2|_{r=b} = 0$$

Тогда i_r на границе ячейки имеет вид

$$i_r|_{r=b} \doteq F(D_1 - D_2)\frac{\partial c(\mathbf{r})}{\partial r}\bigg|_{r=b} + \frac{F^2}{RT}(D^+z^+ + D^-z^-)c(\mathbf{r})\frac{\partial\varphi_1}{\partial r}\bigg|_{r=b} \quad (5)$$

Кроме того, при условии (4) уравнения непрерывности потоков ионов [2], (9) сводятся к уравнениям Лапласа: $\Delta\varphi_1 = 0$; $\Delta c(\mathbf{r}) = 0$. Поэтому φ_1 и $c(\mathbf{r})$ ищем в виде

$$\varphi_1 = \frac{RT}{F}\tilde{\varphi}_1 = \frac{RT}{F}\left(-\tilde{E}z + \frac{M_\varphi}{r^2}\right)\cos\theta \quad (6)$$

$$c(\mathbf{r}) = c_0[1 + \tilde{c}_p(\mathbf{r})] = c_0\left[1 + \cos\theta\left(\tilde{G}r + \frac{\tilde{M}_c}{r^2}\right)\right] \quad (7)$$

где $\tilde{G}$, $\tilde{M}_c$, $\tilde{E}$, $\tilde{M}_\varphi$ — постоянные, определяемые из граничных условий.

Два из этих условий, отражающие непрерывность потоков ионов на внешней поверхности двойного слоя, можно привести (аналогично тому, как это сделано в теории поляризации тонкого двойного слоя [5]) к виду

$$\pm z_\alpha \tilde{M}_\varphi (1 + A^\pm) \pm \frac{z^\pm a^3}{2} \tilde{E}(1 - 2A^\pm) + \tilde{M}_c (1 + B^\pm) -$$
$$- \frac{a^3}{2} \tilde{G}(1 - 2B^\pm) = - \frac{a^2 z^\pm}{D_\alpha} \Gamma_1^\pm B(p) \bar{I}_1 \quad (8)$$

где $A^\pm$, $B^\pm$, $\Gamma_1^\pm$ имеют тот же вид, что и в [3], $B(p)$ — коэффициент, зависящий от используемой гидродинамической ячеечной модели, D_α — коэффициент диффузии ионов; $\bar{I}_1 = v_r|_{r=b}/\cos\theta$ — «ячеечный» поток объема электролита.

Условия измерения электропроводности (отсутствие внешнего давления и макроскопического изменения концентраций и наличие макроскопического предела электрического потенциала) заменим условиями на «ячеечные» градиенты давления $\bar{\Phi}_1$, потенциала $\bar{\Phi}_2$ и химического потенциала $\bar{\Phi}_3$

$$\bar{\Phi}_1 = 0; \ \bar{\Phi}_2 = \mathrm{const}; \ \bar{\Phi}_3 = 0 \quad (9)$$

Условие $\bar{\Phi}_1 = 0$ заменим на

$$\bar{I}_1 = 0 \quad (10)$$

так как оказывается, что эти условия при решении системы уравнений (8), (9) эквивалентны с точностью до членов, в $\varkappa a$ раз меньших по сравнению с учитываемыми.

Выражая $\bar{\Phi}_2$ и $\bar{\Phi}_3$ через локальные величины, запишем

$$\bar{\Phi}_2 = \frac{\varphi_1|_{r=b}}{b\cos\theta} = \frac{RT}{F}\left(-\tilde{E} + \frac{\tilde{M}_\varphi}{b^3}\right) \quad (11)$$

$$\bar{\Phi}_3 = \frac{RTc_p|_{r=b}}{b\cos\theta} = RT\left(\tilde{G} + \frac{\tilde{M}_c}{b^3}\right) = 0 \quad (12)$$

Решим систему уравнений (8), (10)—(12) и, подставив найденные постоянные в (5)—(7), получим

$$L_{22} = \frac{F^2 c_0}{RT}\left[(z^+D^+ + z^-D^-)\left(\frac{1 - pR_1}{1 + \frac{p}{2}R_1}\right) + (D^+ - D^-)\frac{{}^3/_2 pR_2}{1 + \frac{p}{2}R_2}\right] \quad (13)$$

где

$$R_1 = \frac{z^-\dfrac{1 - 2A^-}{M^-} + z^+\dfrac{1 - 2A^+}{M^+}}{z^-\dfrac{1 + A^+}{M^+} + z^+\dfrac{1 + A^-}{M^-}}; \ M^\pm = 1 + \frac{p}{2} + (1 - p)B^\pm \quad (14)$$

$$R_2 = \frac{3z^+z^-(A^- - A^+)}{z^+(1 + A^-)L^+ + z^-(1 + A^+)L^-}; \ L^\pm = 1 + \frac{p}{2} - (1 - p)B^\pm \quad (15)$$

Выражения для $A^\pm$, $B^\pm$ с учетом электроосмотических и капиллярноосмотических членов в скорости течения выписаны в [3]. Для дальнейшего анализа формул упростим их, отбросив электро- и капиллярноосмотические составляющие поверхностного тока. Их учет сильно усложняет формулы, не меняя, однако, характера зависимости $\bar{K}(p)$, и

вносит небольшую поправку по сравнению с вкладом электромиграционного и диффузионного поверхностных токов.

При очень большой концентрации электролита поверхностная проводимость несущественна. В этом случае $c_0 \to \infty$; $R_1 \to 1$; $R_2 \to 0$ и в линейном по p приближении получаем известное [1] выражение

$$L_{22} = \frac{F^2 c_0}{RT}\left(z^+ D^+ + z^- D^-\right)\left(1 - {}^3/_2\, p\right) \qquad (16)$$

3. Пренебрегая ионоосмотическими поправками течения и полагая $z^+ = z^- = 1$, $D^+ = D^- = D$, перепишем выражение для электропроводности суспензии сферических частиц $\overline{K} = L_{22}$, отнесенной к электропроводности электролита $K = \frac{F^2 c_0}{RT} D\left(z^+ + z^-\right)$:

$$\frac{\overline{K}}{K} = \frac{1 - pR_{1c}}{1 + (p/2)\, R_{1c}} \qquad (17)$$

где

$$R_{1c} = \frac{1 + (p/2) - \mathrm{Rel}\,(1 + 2p)}{1 + (p/2) + \mathrm{Rel}\,(2 - (p/2))} \qquad (18)$$

Преобразуя аналогичным образом формулу [3], (29), запишем выражения для относительной электропроводности суспензии цилиндрических частиц

$$\frac{\overline{K}}{K} = \frac{1 - pR_{1ц}}{1 + pR_{1ц}} \qquad (19)$$

где

$$R_{1ц} = \frac{1 + p - 2p\,\mathrm{Rel}}{1 + p + 2\,\mathrm{Rel}} \qquad (20)$$

Для малой объемной доли p (17) преобразуется в известную из [1] зависимость, линейную по p

$$\frac{\overline{K}}{K} = 1 - \frac{3}{2}\, p\left(1 - \frac{3\,\mathrm{Rel}}{1 + 2\,\mathrm{Rel}}\right) \qquad (21)$$

Нелинейность зависимостей (17), (19) по p связана с учетом влияния электрических и концентрационных полей соседних частиц на данную частицу.

Обсудим качественно характер нелинейности.

Вклад частиц в электропроводность определяется концентрацией частиц и величиной индуцированного дипольного момента (ИДМ) каждой частицы. ИДМ частицы формируется под влиянием внутреннего поля в дисперсной системе, и его абсолютная величина пропорциональна напряженности поляризующего поля. При малой объемной доле частиц поляризующее поле практически не отличается от среднего поля в ячейке, которое задается приложенной к ней разностью потенциалов. С ростом объемной доли частиц поляризующее поле будет все больше отличаться от среднего поля в системе благодаря вкладу лоренцева поля, которое, как известно [14], направлено так же, как и ИДМ частиц, и равно $4\pi nd/3$, где d — абсолютная величина ИДМ, n — концентрация дисперсных частиц в системе.

Если дипольный момент частицы направлен против среднего поля, как в случае $\mathrm{Rel} = 0$ (незаряженных частиц), то влияние лоренцева поля будет уменьшать поляризующее поле, поэтому в этом случае ИДМ с ростом концентрации частиц будет уменьшаться, и поэтому отрицательный вклад частиц в электропроводность будет расти с ростом их концентрации медленнее, чем линейно.

Эти же рассуждения, проведенные для случая $\mathrm{Rel} \gg 1$, очевидно, приведут к выводу, что при $\mathrm{Rel} \gg 1$ зависимость вклада частиц в электропроводность с ростом концентрации будет, наоборот, более быстрой, чем линейной.

Важную роль в рассматриваемом случае, когда электропроводность измеряется на низких частотах, играет концентрационная поляризация частиц, ослабляющая положительный вклад поверхностной проводимости в проводимость дисперсной системы. Электрические диполи, связанные с концентрационной поляризацией, направлены против внешнего поля.

Однако с увеличением p концентрационные поля частиц начинают перекрываться, при этом области повышенной концентрации от одной частицы накладываются на области пониженной концентрации от соседней частицы, концентрационные диполи уменьшаются и $\bar{K}$ растет с ростом p еще быстрее. Убывание вклада концентрационной поляризации в электропроводность с ростом p приводит к появлению при некоторых Rel качественно нового эффекта — минимума на кривой $\bar{K}(p)$. Результаты этого качественного анализа полностью подтверждаются при рассмотрении формул (17)—(20) (рис. 1, 2).

4. Еще одним важным следствием уменьшения концентрационной поляризации с ростом p, которое не могло быть получено в линейной по

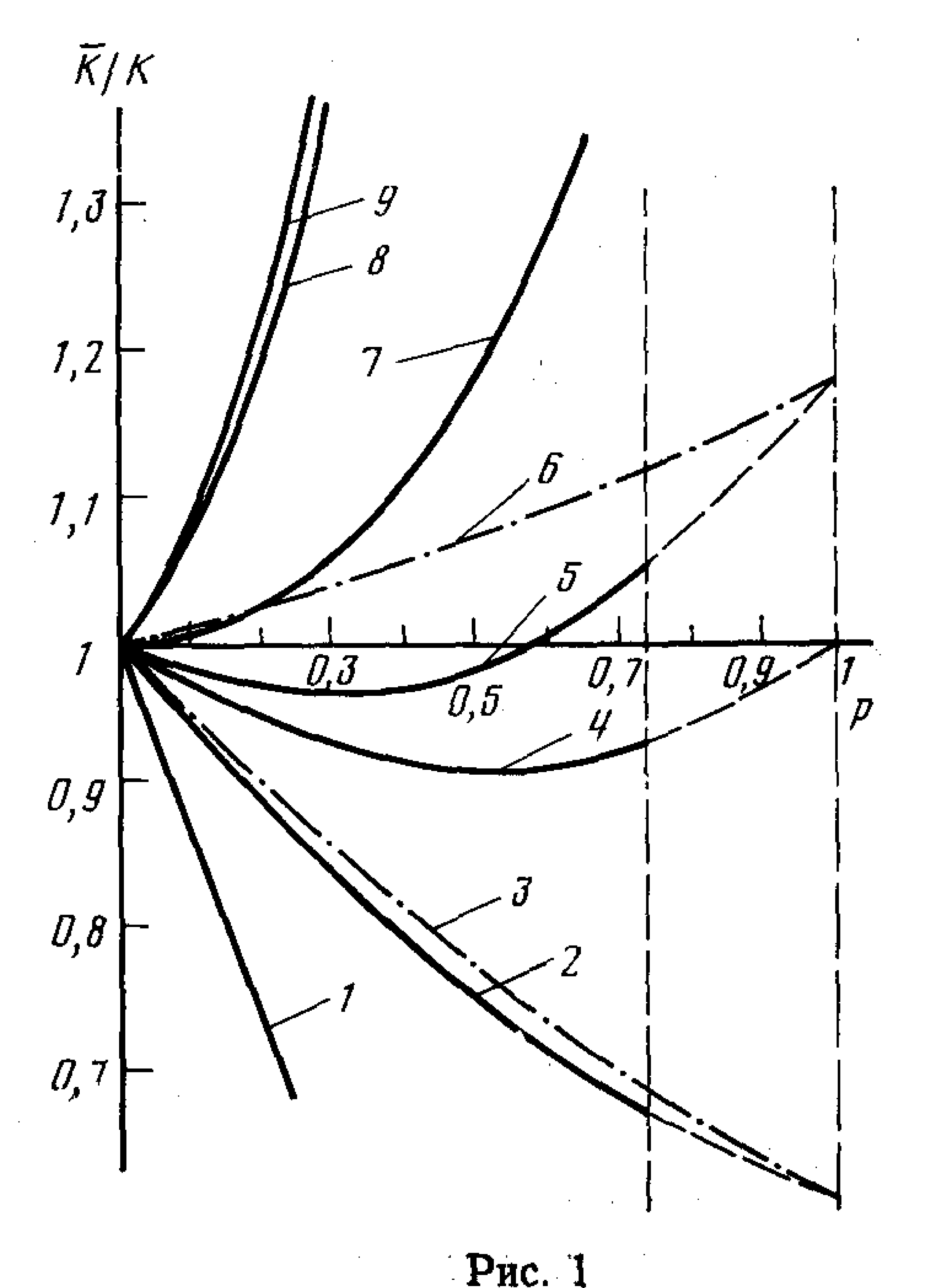


Рис. 1

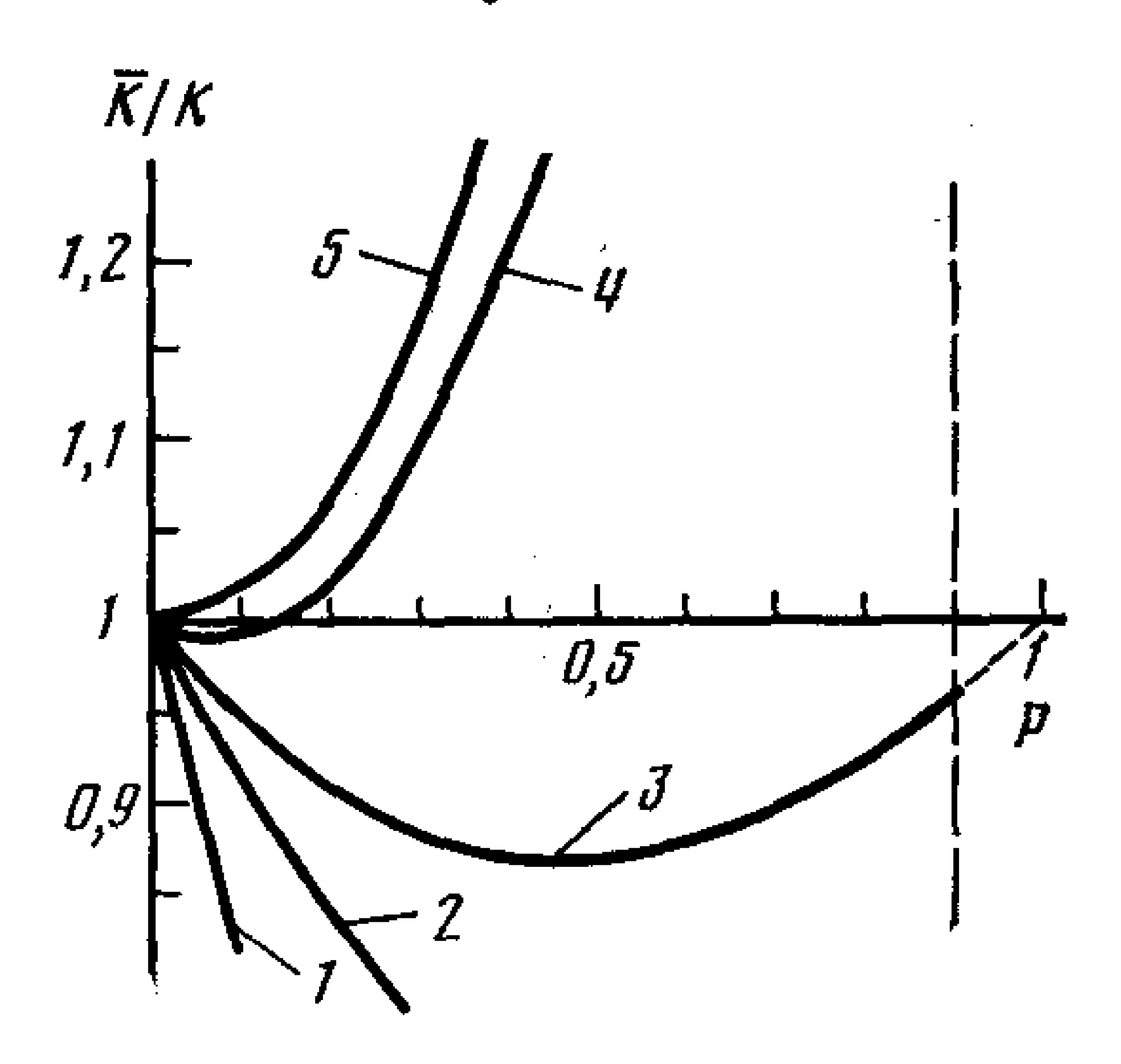


Рис. 2

Рис. 1. Кривые зависимости электропроводности дисперсной системы сферических частиц $\bar{K}$, отнесенной к электропроводности электролита K, от объемной доли частиц p, рассчитанные по формуле (17) случая низких частот для Rel: 0 (*1*) 0,3 (*2*); 0,5 (*4*); 0,6 (*5*); 1,0 (*7*); 20 (*8*); ∞ (*9*) и по формуле (24) для высоких частот для значений Rel: 0,3 (*3*); 0,6 (*6*)

Рис. 2. Зависимости $\bar{K}/K$ от p, рассчитанные по формуле (19), для дисперсной системы цилиндрических частиц, ориентированных поперек поля, для низких частот для Rel: 0 (*1*); 0,5 (*2*); 1 (*3*); 5 (*4*); 20 (*5*)

p теории, является зависимость точки изопроводности Rel_{iso} от объемной доли p. Из (17)—(20) следует, что $\bar{K}=K$ при

$$\mathrm{Rel}_{iso} = \frac{1 + p/2}{1 + 2p} \tag{22}$$

для сферических частиц, и при

$$\mathrm{Rel}_{iso} = 1 + p/2p \tag{23}$$

для цилиндрических частиц, расположенных поперек поля (рис. 3).

Снижение Rel_{iso} с ростом p имеет ту же физическую причину, что и зависимость Rel_{iso} от частоты: и с ростом частоты, и с ростом p снижается концентрационная поляризация ДС, что приводит к росту электропроводности.

5. В предыдущих параграфах мы обсуждали электропроводность дисперсии, измеряемую при низкой частоте тока (строго говоря, на постоянном токе, практически — при столь низкой частоте, что медленно устанавливающиеся концентрационные диполи успевают «следить» за изменениями внешнего поля. Для обычного размера частиц ($a \approx 1$ мкм) это частоты менее 1 кГц [5]).

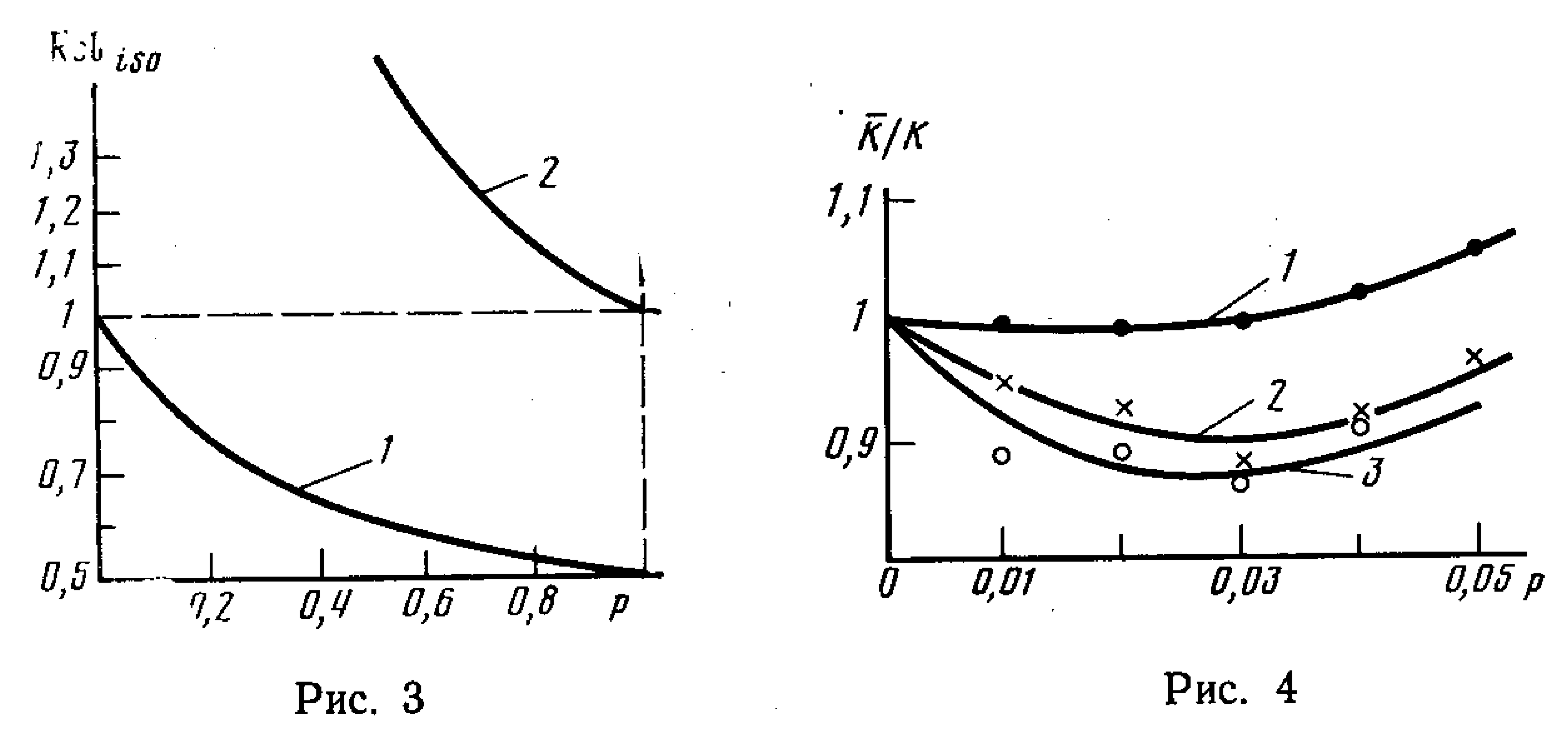


Рис. 3 Рис. 4

Рис. 3. Зависимость Rel_{iso} от объемной доли частиц p в случае низких частот для сферических (1) и цилиндрических (2) частиц, ориентированных поперек поля

Рис. 4. Зависимость относительной электропроводности $\overline{K}/K$ суспензии γ-палыгорскита от объемной доли твердой фазы p, в $5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ растворе нитрата натрия (1) и влияние на нее адсорбции ПВС-2 в количестве 0,3 (2); 0,6 мг/м² (3)

Обратимся теперь к вычислению высокочастотного предела электропроводности.

С увеличением частоты тока концентрационный перепад не успевает устанавливаться, так что при достаточно больших частотах необходимость учета концентрационной поляризации отпадает.

В этом случае вывод выражения для K упрощается, так как уравнения непрерывности потоков ионов сводятся к одному уравнению:

$$\Delta\varphi = 0$$

которое надо решить при граничных условиях ячеечной модели.

Обоснование использования ячеечных формул, полученных в [2] для стационарного случая, при частотах $\omega \gg 2D/a^2$ заключается в следующем. При таких частотах поляризационное изменение концентрации не успевает возникнуть и единственным фактором, определяющим электропроводность системы, остается распределение локальных значений удельной проводимости в поровом пространстве. Поэтому нашу систему мы можем при $\omega \gg 2D/a^2$ сопоставить с другой с таким же распределением локальной удельной проводимости и отсутствием перепада концентрации при сколь угодно малых частотах. Для такой сисистемы частотная зависимость электропроводности возникает только благодаря релаксации свободного поляризационного заряда, при частотах $\omega \sim 2D\varkappa^2$, поэтому к ней можно применять стационарное соотношения при $\omega \ll 2D\varkappa^2$. Благодаря ограничению $\varkappa a \gg 1$ условия $\omega \gg 2D/a^2$ и $\omega \ll 2D\varkappa^2$ являются совместимыми.

В результате для сферических частиц получаем

$$\frac{\overline{K}}{K} = \frac{2(1+\mathrm{Rel}) - 2p(1-2\,\mathrm{Rel})}{2(1+\mathrm{Rel}) + p(1-2\,\mathrm{Rel})} \quad (24)$$

На высоких частотах Rel_{iso} не зависит от p, $\mathrm{Rel}_{iso} = \frac{1}{2}$ для сферических частиц $\mathrm{Rel}_{iso} = 1$ для цилиндрических частиц.

При $\mathrm{Rel} < \mathrm{Rel}_{iso}$ $\overline{K}$ растет с ростом p сублинейно, при $\mathrm{Rel} > \mathrm{Rel}_{iso}$ — суперлинейно. При любых Rel зависимость $\overline{K}(p)$ монотонна, так как нет концентрационной поляризации.

Для любых значений Rel и p величина $\overline{K}$, определенная на высокой частоте (24), превышает $\overline{K}$, определенную на низкой частоте (17) (рис. 1), что связано с обсуждавшимся выше ослабляющим действием концентрационной поляризации на электропроводность $\overline{K}$.

6. Изложенная выше ячеечная теория электропроводности концентрированных дисперсий предсказывает в случае измерений на низких частотах два новых качественных эффекта: 1) минимум на зависимости $\overline{K}/K$ от p (17), (19) и 2) снижение Rel_{iso} с ростом p (22), (23).

Находят ли эти предсказания экспериментальное подтверждение? Первое известное нам сообщение о наблюдении минимума на кривой $\overline{K}/K$ (p) опубликовано в 1960 г. [4]. Аналогичные зависимости для различных глинистых минералов приведены в 6-й главе книги [1]; там же высказано предположение, что в концентрированных суспензиях в отличие от разбавленных поляризация двойного слоя по каким-то причинам может меньше влиять на прохождение тока [1, с. 172]. На дисперсиях палочкообразных частиц палыгорскита также при определенных значениях параметров наблюдается минимум [6]. Соответствующая кривая на этом рисунке проведена пунктиром, что поясняет причину сравнительной малочисленности подобных кривых в литературе: при отсутствии теории, объясняющей немонотонную зависимость $\overline{K}(p)$, ученый, получающий подобную «аномальную» зависимость, часто может отнести ее на счет некорректности опыта.

Наиболее наглядные опыты, подтверждающие предсказания формулы (19), были проведены одним из авторов с дисперсиями палыгорскита при помощи адсорбции на частицах макромолекул поливинилового спирта.

Опыты проводились по следующей методике. Природный черкасский палыгорскит тщательно очищали по методике, описанной в [4], затем переводили в Υ-форму [8]. Физико-химические исследования показывают [7], что черкасский палыгорскит имеет жесткие ненабухающие отрицательно заряженные частицы в виде сильно вытянутых цилиндров с длиной большой оси 10^3 нм, длиной малой оси 40 нм. Так как изучалась адсорбция полимера, а размеры макромолекул намного превышают размеры обычных молекул и они же могут проникать в узкие поры, использовалась величина удельной поверхности ($58 \cdot 10^{-3}$ мг/кг) [9, 10], определенная по адсорбции метиленового голубого.

На (рис. 4, кривые *2*, *3*) показано влияние адсорбции поливинилового спирта с 2%-ным содержанием неомыленных ацетатных групп в молекуле ПВС-2, имеющего молекулярную массу $4{,}1 \cdot 10^4$. Растворы полимеров использовались для опытов спустя неделю после их приготовления. Об адсорбции полимеров на поверхности частиц судили по разности концентраций высокомолекулярного вещества в растворе до и после адсорбции, определяемых методом интерферометрии. Время, в течение которого достигалось адсорбционное равновесие, составляло 24 ч и было постоянным во всех опытах. Водно-солевые растворы с полимером предварительно (за сутки) смешивались между собой.

Определение удельной электропроводности водных суспензий палыгорскита (без полимера и с таковым) проводили при помощи моста пе-

ременного тока Р-568, включенного по параллельной схеме. Погрешность измерения в исследуемом диапазоне частот по паспортным данным не превышает 1%. Все измерения проводили в термостатированной ячейке при 25° на частоте 2,5 кГц, которая является для данных частиц достаточно низкой. Устройство ячейки и методика определения постоянной ячейки описаны нами ранее в [9, 10]. Кривая *1* рис. 4 показывает, что дисперсия, первоначально (при $p<0{,}03$) находившаяся в изополяризационном состоянии, с ростом объемной доли переходит в состояние «свехпроводимости». Если же на частицах адсорбировано неионогенное ПАВ, то величина поверхностной проводимости и критерия Rel при той же концентрации электролита снижается. Скоре всего это происходит потому, что адсорбированные молекулы ПАВ препятствуют движению ионов в двойном слое. В результате при низких p дисперсия находится ниже изополяризационного состояния (кривая *2*, *3*), но с ростом p из-за снижения концентрационной поляризации снижение проводимости сменяется ее ростом.

Минимум в данных опытах наблюдается при весьма низкой объемной доле частиц. Это, вероятно, происходит от недостаточно большой величины $\varkappa a$ ($\varkappa a=1{,}5$), что не удовлетворяет условию применимости уравнения (8) теории поляризации тонкого двойного слоя: $\varkappa a \geqslant 30$ [10]. Можно предположить, что на рис. 4. правильно отражен общий качественный характер зависимости $\overline{K}(p)$ в более широкой области параметров, чем та, для которой получены формулы (17), (19).

Эксперименты на дисперсиях сферических частиц полистирольного латекса [12, 13] дают возможность количественной интерпретации результатов и проверки соотношения (22). На рис. 5, взятом из [12], видно, что по мере уплотнения дисперсии концентрация изопроводности c_{iso} повышается, а $\mathrm{Rel}_{iso} \sim c_{iso}^{-1/2}$ снижается, если ψ_d-потенциал при этом не меняется. У латекса *M* $\mathrm{Rel}_{iso} \approx 1$ при малых p и $\mathrm{Rel}_{iso} \approx 0{,}6$ для $p \approx 0{,}6$; эти значения удовлетворительно согласуются с прогнозом формулы (22): $\mathrm{Rel}_{iso}=0{,}57$ при $p=0{,}6$.

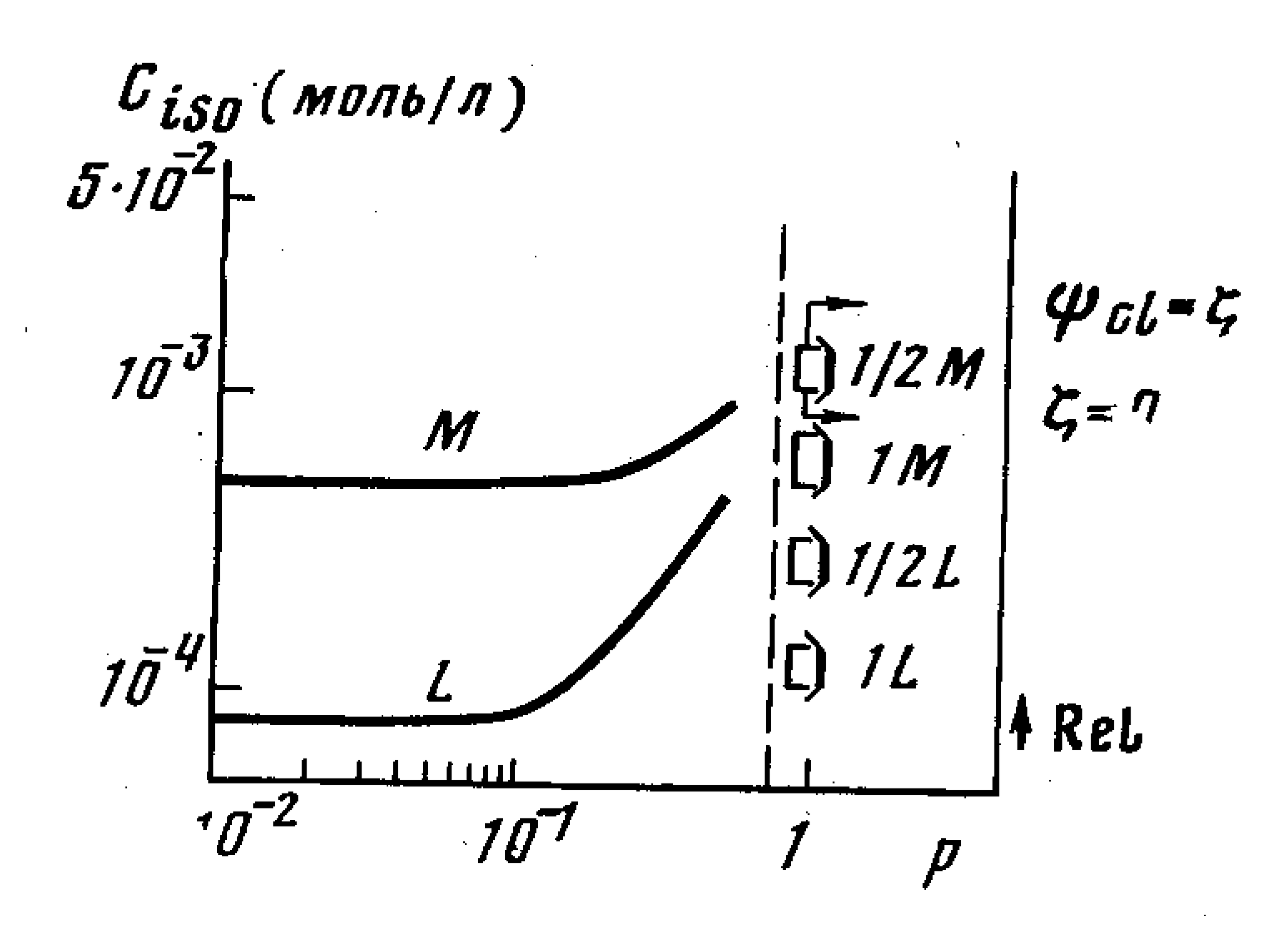


Рис. 5. Зависимость концентрации в изоэлектрической точке c_{iso} и величины Rel в изоэлектрической точке Rel_{iso} от объемной доли твердой фазы p для двух дисперсий (*L* и *M*) сферических частиц (латексов) [12]. Скобками обозначены области одинакового значения Rel

Таким образом, имеющийся в нашем распоряжении экспериментальный материал, относящийся к частицам различной формы и природы поверхности, подтверждает результаты расчетов по ячеечной модели.

Зависимости $\overline{K}/K$ от p в определенном интервале значений поверхностной проводимости имеют минимум. Упомянутый интервал зависит от формы частиц: для сфер $0{,}45 \leqslant \mathrm{Rel} \leqslant 1$, для цилиндров, ориентированных поперек поля, $0{,}46 \leqslant \mathrm{Rel} < \infty$. Концентрация в точке изопроводности повышается с ростом объемной доли. Оба эти явления связаны со снижением концентрационной поляризации с уплотнением дисперсии.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Духин С. С.* Электропроводность и электрокинетические свойства дисперсных систем. Киев: Наукова думка, 1976. 246 с.
2. *Шилов В. Н., Жарких Н. И., Борковская Ю. Б.* Коллоидн. ж., 1981, т. 43, № 3, с. 540.
3. *Жарких Н. И., Борковская Ю. Б.* Коллоидн. ж., 1981, т. 43, № 4, с. 652.
4. *Фридрихсберг Д. А., Большакова Ю. С., Липшиц Т. С.* Коллоидн. ж., 1960, т. 22, № 3, с. 357.
5. *Духин С. С., Шилов В. Н.* Диэлектрические явления и двойной слой в дисперсных системах и полиэлектролитах. Киев: Наукова думка, 1972. 206 с.
6. *Радева Ц., Баран А. А., Духин С. С., Шилов В. Н.* Коллоидн. ж., 1980, т. 42, № 4, с. 686.
7. *Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д.* Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Наукова думка, 1975. 352 с.
8. *Поляков В. Е., Тарасевич Ю. И., Алексеев О. Л.* Укр. хим. ж., 1968, т. 38, № 3, с. 526.
9. *Духин С. С., Дудкина Л. М.* Коллоидн. ж., 1978, т 40, № 2, с. 232.
10. *Дудкина Л. М., Баран А. А.* Теорет. и эксперим. химия, 1979, т. 15, № 2, с. 162.
11. *Шулов В. Н., Зонтаг Х., Иченский В. И.* Коллоидн. ж., 1980, т. 42, с. 715.
12. *Van der Put A. G.* Electrokinetic Investigation on the System Polistyrene. Aqueous Electrolyte Solution. Ph. D. Thesis, Arnhem, 1980, p. 245.
13. *Van der Put A. G.* J. Colloid Interface Sci., 1980, v. 75, № 2, p. 512.
14. *Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела. М.: Гостехтеориздат, 1957. 523 с.

Институт коллоидной химии и химии воды АН УССР, Киев

Поступила в редакцию 29.IV.1981

ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF CONCENTRATED DISPERSE SYSTEMS IN THE APPROXIMATION OF A THIN DOUBLE LAYER

Borkovskaya Yu. B., Zharkikh N. I., Dudkina L. M.

Summary

Using a cellular method, one has derived an expression for the electrical conductivity of a concentrated dispersion of spherical particles with a thin double layer. By the aid of that and a similar formula derived earlier, qualitatively new effects have been predicted for a system of cylindrical particles: the existence of a minimum at some values of the surface conductivity on the dependence curve of conductivity on the bulk portion of particles, and an increase in the isoconcentration conductivity with an increase in the bulk portion of particles. The existence of the predicted effects has been experimentally confirmed.